



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

REC'D 04 NOV 2003

WIPO

PCT

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0063667

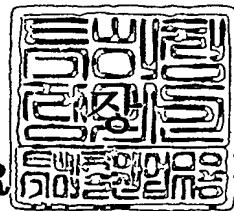
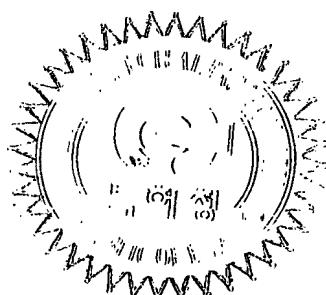
Application Number

출원년월일 : 2002년 10월 18일
Date of Application OCT 18, 2002

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

출원인 : 주식회사 코오롱
Applicant(s) KOLON IND. INC./KR

2003 년 10 월 17 일



특허청

COMMISSIONER

【서지사항】

| | |
|------------|---|
| 【서류명】 | 특허출원서 |
| 【권리구분】 | 특허 |
| 【수신처】 | 특허청장 |
| 【참조번호】 | 0002 |
| 【제출일자】 | 2002.10.18 |
| 【발명의 명칭】 | 미세다공질 섬유의 제조방법 |
| 【발명의 영문명칭】 | A process of preparing for microcellular foamed fiber |
| 【출원인】 | |
| 【명칭】 | 주식회사 코오롱 |
| 【출원인코드】 | 1-1998-003813-6 |
| 【대리인】 | |
| 【성명】 | 조 할 래 |
| 【대리인코드】 | 9-1998-000542-7 |
| 【포괄위임등록번호】 | 1999-008004-1 |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 최영백 |
| 【성명의 영문표기】 | CHOI, Yoeng-Baeg |
| 【주민등록번호】 | 640117-1691313 |
| 【우편번호】 | 702-760 |
| 【주소】 | 대구광역시 북구 동천동 화성 3차 APT 107/606 |
| 【국적】 | KR |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 이용환 |
| 【성명의 영문표기】 | LEE, Young-Hwan |
| 【주민등록번호】 | 730916-1055528 |
| 【우편번호】 | 730-760 |
| 【주소】 | 경상북도 구미시 도량2동 도량3차주공아파트 311-1304 |
| 【국적】 | KR |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 한인식 |
| 【성명의 영문표기】 | HAN, IN SIK |
| 【주민등록번호】 | 620607-1789927 |

20063667

출력 일자: 2003/10/25

【우편번호】 702-240
【주소】 대구광역시 북구 관음동 한양수정아파트 214-1001호
【국적】 KR
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인
조 쿨 래 (인)
【수수료】
【기본출원료】 14 면 29,000 원
【가산출원료】 0 면 0 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 0 항 0 원
【합계】 29,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 미세다공질 섬유의 제조방법에 관한 것으로서, 섬유형성성 고분자를 압출기에 용융, 혼련시에 초임계 기체를 상기 압출기 내로 도입하여 균일한 농도의 단일상 고분자 용융액-기체용액을 제조한 다음, 연속해서 급격한 압력 강하 속도가 부여되도록 상기 단일상 고분자 용융액-기체용액을 방사구금의 토출공을 통하여 토출(방사)하여 미세다공 토출물을 제조하고, 상기 미세다공 토출물을 토출직후 냉각매체로 급냉하고, 방사드래프트가 2~300 이 되도록 10~6,000m/분의 권취속도로 권취하는 것을 특징으로 한다. 본 발명은 미세다공(셀)이 10^7 개/cm² 이상의 밀도로 생성되어 경량성 및 촉감이 우수한 미세다공질 섬유를 연속적으로 생산할 수 있다.

【색인어】

다공, 미세다공질, 섬유, 밀도, 경량성, 촉감, 초임계 기체, 압력 강하

【명세서】

【발명의 명칭】

미세다공질 섬유의 제조방법 {A process of preparing for microcellular foamed fiber}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 섬유내에 미세다공(셀)이 형성되어 경량감과 촉감이 매우 우수한 미세다공질 섬유의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 섬유형성성 고분자를 연속 압출하여 방사합에 있어서, 초임계 기체를 압출기 내로 도입하여 균일한 농도의 단일상 고분자 용융액-기체용액을 제조한 다음, 이를 방사구금의 토출공으로 방사, 급냉하여 미세다공질 섬유를 제조하는 방법에 관한 것이다.

<2> 일반적인 다공질 고분자 제품은 고분자 제품을 경량화하고, 또한 고분자의 소요량을 절약하기 위하여 오래전부터 공업적으로 많이 이용되고 있다. 대표적인 것이 폴리스타이렌 발포 제품으로서 광범위한 용도로 이용되고 있다.

<3> 하지만 이러한 일반적인 다공질 고분자 제품은 다공의 크기가 $100\mu\text{m}$ 수준이기 때문에 연속적인 섬유상으로 제조하기 곤란하였고, 다공밀도가 $10^6\text{개}/\text{㎤}$ 로 매우 낮기 때문에 촉감 및 경량성도 저조하고 균일한 물성을 얻기도 어려운 문제가 있었다.

> 이와 같은 문제점을 해결하기 위해서, 미국특허 5,866,053호 및 6,051,174호 등에서는 고분자를 압출기에서 용융, 혼련시에 CO_2 등의 초임계 기체를 압출기 내로 도입하여 단일상 고분자 용융액-기체용액을 제조한 다음, 이를 고압으로 유지한 상태에서 이를 다이(Die)를 통해

압출할 때 미세다공을 다수 형성 시키면서 대기중으로 압출하여 미세다공질 고분자 압출물을 제조하는 방법이 기재되어 있다.

- <5> 상기 방법으로 제조된 미세다공질 압출물은 다공의 크기가 $10\mu\text{m}$ 이하 수준으로 고분자 내부에 존재하는 흄보다 작아 기계적 물성의 저하가 일어나지 않으며, 다공밀도도 $10^9\text{개}/\text{cm}^3$ 수준으로 높아 고분자의 수요량도 절약할 수 있는 장점이 있다. 그러나, 상기 방법은 미세다공이 다수 형성된 용융액을 대기(실온) 중으로 압출시켜 서서히 냉각시키기 때문에 미세다공질 섬유의 제조에는 부적합 하다.
- <6> 다시말해 섬유, 특히 연속된 상태의 섬유인 필라멘트는 방사구금으로부터 방사된 압출물이 매우 큰 변형을 거쳐 세화되는 과정을 거쳐야하기 때문에 미세다공이 다수 형성된 용융액을 압출후 서냉시키는 상기 방법은 섬유화 공정, 즉 필라멘트 방사공정에는 부적합 하다.
- > 또한, 상기 방법으로 제조한 용융물을 용융방사하여 폴리아미드 필라멘트 또는 폴리에스테르 필라멘트와 같은 의류용 필라멘트를 제조하는 경우에는, 방사된 필라멘트의 용융강도가 낮아 방사(토출) 직후 미세다공 내 기체가 폴리머 밖으로 유출되기 때문에 미세다공(셀)의 밀도가 높은 의류용 필라멘트(섬유)를 제조하기 어려웠다.
- > 이와 같은 미세다공 내 기체의 유출문제를 해결하기 위하여 폴리머를 화학적으로 개질하여 방사된 필라멘트(폴리머)의 용융강도를 향상시키는 방법도 일부 시도되고 있으나, 이 경우 섬유화공정, 특히 연신공정에서의 연신배율 저하 등과 같은 새로운 문제가 발생되어 미세다공질 섬유의 제조가 곤란하였다.

<9> 본 발명의 목적은 미세다공질 섬유 제조시 미세다공내 기체(가스)의 유출을 효과적으로 방지하기 위한 것이다. 또다른 본 발명의 목적은 미세다공들이 다수 형성되어 경량감 및 촉감이 우수한 의류용 미세다공질 섬유를 효율적으로 제조하기 위한 것이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<10> 본 발명은 압출기내로 초임계 기체를 도입하여 제조한 단일상 고분자 용융액-기체용액을 토출(방사)하여 셀 밀도가 10^7 개/cm² 이상 수준인 미세다공질 섬유를 효과적으로 제조하고자 한다. 이를 위해 본 발명은 단일상 고분자 용융액-기체용액을 급격한 압력강하 속도가 부여되도록 방사구금의 토출공으로 토출(방사)하여 미세다공질 토출물(섬유)를 제조한다. 또한 본 발명은 토출 직후의 미세다공질 토출물(섬유)로부터 기체가 유출되지 않도록 급냉처리 한다. 또한 본 발명은 미세다공질 섬유 제조시 셀 밀도 및 물성을 적절하게 유지하기 위하여 방사드래프트를 적절한 범위내로 조절한다.

【발명의 구성 및 작용】

<11> 이와 같은 과제를 달성하기 위한 본 발명의 미세다공질 섬유의 제조방법은, 섬유형성성 고분자를 압출기에서 용융, 혼련시에 초임계 기체를 상기 압출기 내로 도입하여 균일한 농도의 단일상 고분자 용융액-기체용액을 제조한 다음, 연속해서 급격한 압력 강하 속도가 부여되도록 상기 단일상 고분자 용융액-기체용액을 방사구금의 토출공을 통하여 토출(방사)하여 미세다공 토출물을 제조하고, 상기 미세다공 토출물을 토출직후 냉각매체로 급냉하고, 방사드래프트가 2~300이 되도록 10~6,000m/분의 권취속도로 권취하는 것을 특징으로 한다.

<12> 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

<13> 먼저, 본 발명은 섬유형성성 고분자를 연속 압출하여 방사하는 통상의 합성섬유 방사공정에 있어서, 섬유형성성 고분자를 압출기에서 용융, 혼련할 때 초임계 기체(Supercritical gas)를 압출기내로 도입하여 균일한 농도의 단일상 고분자 용융액-기체용액을 제조한다.

<14> 상기 섬유형성성 고분자로는 (i) 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌 등과 같은 폴리올레핀계 수지, (ii) 폴리아미드 6 및 폴리아미드 66 등과 같은 폴리아미드계 수지, (iii) 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 제 3성분이 공중합되거나 브랜딩된 폴리에스테르 등과 같은 폴리에스테르계 수지 등을 사용한다.

<15> 또한 초임계 기체로는 이산화탄소(CO_2) 또는 질소(N_2) 등을 사용할 수 있으나, 이산화탄소(CO_2)를 사용하는 것이 제조공정의 안정성 측면에서 더욱 바람직 하다.

<16> 초임계 기체의 도입량은 섬유형성성 고분자에 대하여 10중량% 이하 수준으로 하는 것이 좋다. 섬유형성성 고분자 내에 초임계 기체가 용해되는 량은 압출기의 압력 및 온도에 의해 달라진다. 구체적으로 압출기의 압력이 높고 온도가 낮을수록 초임계 기체의 용해량은 증가하게 된다.

<17> 다음으로는, 압출기 내에서 제조된 단일상 고분자 용융액-기체용액을 계량펌프 및 방사구금으로 이송한 다음, 연속해서 급격한 압력강하 속도가 부여되도록 방사구금의 토출공을 통하여 토출(방사)하여 미세다공 토출물을 제조한다. 이때 방사구금으로는 토출공이 2개 이상 천공된 것을 사용하는 것이 의류용 섬유제조에 보다 바람직 하다.

<18> 모노필라멘트 보다 멀티필라멘트가 의류용 섬유로 더 적합함은 이미 공지된 사실이다.

<19> 방사구금의 토출공에서의 압력강하 속도는 미세다공, 즉 생성되는 셀의 밀도와 밀접한 관계가 있다. 압력강하 속도가 급격할수록 셀의 밀도가 높아지는 것으로 알려져 있다. 경량성을 특징으로하는 미세다공질 섬유로서의 성능을 충분히 발휘하고, 균일하고 크기가 작은 미세다공이 형성되기 위해서는 셀 밀도 10^7 개/cm³ 이상의 섬유상 미세다공 토출물로 토출되는 것이 바람직하다. 만약 셀 밀도가 10^7 개/cm³ 미만으로 토출될 경우에는 중공사 등에 비하여 경량화 효과가 별로 향상되지 않아 상품적인 가치가 충분하지 못하다.

<20> 방사구금의 토출공에서의 압력강화 속도는 0.18GPa/s(26,100 psi/s) 이상 수준인 것이 바람직 하다.

<21> 다음으로는, 연속해서 상기와 같이 토출(방사)된 미세다공 토출물(섬유)을 토출직후 냉각매체로 급냉하여 미세다공(셀) 내의 기체가 밖으로 빠져나가는 것을 방지한다.

<22> 상기와 같이 급냉처리하지 않는 경우에는 미세다공(셀) 내에 포함된 기체가 표면으로 이동하여 급기야 섬유 밖으로 빠져나가기가 쉬워지고, 그로인해 셀합침과 셀붕괴라는 두가지 나쁜현상이 발생하게 된다.

<23> 최종적으로 셀 밀도가 10^7 개/cm³ 미만 수준으로 저하되기 때문에 중공사 등에 비하여 경량화 효과가 크지 않기 때문에 상품적인 가치가 충분하지 않은 것이 문제가 된다.

<24> 전술한 두가지 나쁜 현상을 보다 상세하게 설명하면, 섬유형성성 고분자의 경우에는 대부분 방사 온도 부근에서의 용융강도가 낮은 문제점이 있다. 그러므로 토출 직후에 짧은 시간내에 급격하게 냉각시키지 않으면 낮은 용융강도로 인하여 기체의 확산 속도가 빨라지고, 압력이 낮은 대기중으로, 즉 토출물의 표면으로 기체가 이동하여 표면 밖으로 빠져나가는 현상이

발생하며, 이로 이하여 인접한 셀들끼리 합쳐지는 셀합침 현상(Cell Coalescence)에 의한 셀밀도 저하가 발생된다.

25> 또 하나의 현상은 기체의 확산 및 유출에 의하여 셀의 크기가 점차로 작아지고 결국은 셀이 없어지는 셀 붕괴(Cell Collapse)에 의한 셀밀도 저하현상이 발생하게 된다.

26> 이와 같은 두가지 나쁜현상은 셀밀도의 저하는 물론이고, 셀 형태의 불균일을 유발하고 물성의 저하 및 불량의 원인이 될 수 있는 치명적인 약점으로 작용할 수 있다.

27> 상기 냉각매체로는 사용하는 섬유형성성 고분자의 종류에 따라 냉각공기 또는 물을 선택적으로 사용한다. 보다 빠른속도로 냉각이 필요한 경우에는 냉각공기 보다는 물을 사용하는 것이 바람직 하다.

28> 냉각공기를 사용하는 경우에는 토출 직후의 토출물에 냉각 공기를 분사시켜주며, 물을 사용하는 경우에는 토출 직후의 토출물에 물을 스프레이 시켜주거나 상기 토출물을 물속에 침지시켜 준다. 냉각공기를 냉각매체로 사용하는 것이 방사속도를 높히는데는 바람직 하다.

9> 다음으로는, 연속해서 급냉처리된 토출물(섬유)을 방사드래프트가 2~300이 되도록 10~6,000 m/분의 권취속도로 권취하여 미세다공질 섬유를 제조한다.

0> 방사드래프트는 용융방사 공정에서 아주 중요한 공정제어 인자로서 초기 방사속도에 대한 권취속도의 비를 나타내는 것이다. 권취속도가 빠르거나 초기 방사속도가 느린경우에는 방사드래프트가 커지고, 권취속도가 느리거나 초기 방사속도가 빠른 경우에는 방사드래프트가 작아진다.

31> 본 발명에서는 방사드래프트를 2~300으로 조절한다. 방사드래프트가 300을 초과하는 경우에는 과도한 방사드래프트에 의한 사절이 많이 발생되어 작업성이 나빠지고, 방사드래프트가 2 미만인 경우에는 배향결정화가 충분하게 이루어지지 않아 강도 등의 물성이 저하된다.

32> 또한 본 발명에서는 권취속도를 10~6,000m/분, 보다 바람직하기로는 50~6,000m/분으로 조절한다. 권취속도는 미세다공(셀)의 밀도, 크기 및 분포에 따라 탄력적으로 조절한다. 미세다공(셀)의 밀도가 매우 높고 크기가 비교적 큰 경우에는 권취속도를 빨리하기 어렵다. 그러나, 권취속도가 10m/분 미만인 경우에는 작업성이 결여된다.

33> 한편, 미세다공(셀)의 밀도가 매우 낮고 크기가 비교적 작고 균일하게 분포된 경우에는 권취속도를 6,000m/분 까지 상승시킬 수 있다. 그러나, 권취속도가 6,000m/분을 초과하는 경우에는 작업성이 저하되는 문제가 발생한다.

34> 이와 같이 본 발명의 방법으로 제조한 미세다공질 섬유는 균일하고 미세한 다공(셀)들이 다양 균일하게 분포되어 있어서, 경량성과 촉감이 매우 우수하다. 그 결과 내의 및 외의 등과 같은 의류용 섬유로 매우 유용하다.

5> 본 발명에 있어서 셀 밀도는 아래 방법으로 평가 하였다.

6> 셀 밀도(개/cm²)

7> 주사전자현미경으로 미세다공질 섬유의 단면을 관찰하고, 그 결과를 하기 식에 대입하여 셀밀도(ρc)를 계산한다.

8> 셀밀도(ρc)= $(n l \times 10\mu\text{m}/l)^{3/2} \times 10^9 \times \text{부피팽창계수}$

9> 상기 식에서, $n l$ 는 주사전자현미경 관찰 결과로서 한 변이 l cm인 정사각형 내부에 존재하는 미세다공 개수이다.

<40> 이하, 실시예 및 비교실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 살펴본다. 그러나, 본 발명은 하기 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

<41> 실시예 1

<42> 상대점도가 3.5인 폴리아미드 6 수지를 250℃ 온도의 압출기에서 정지형 혼련기로 용융, 혼련함과 동시에 상기 압출기에 이산화탄소를 3중량%(수지 중량 대비) 도입하여 균일한 농도의 단일상 고분자 용액-기체용액을 제조하였다. 연속해서, 상기 단일상 고분자 용액-기체용액을 직경이 0.25mm이고, 길이가 2.5mm인 방사구금(토출공수 : 5개)을 통하여 10g/분의 토출량으로 토출하여 급격한 압력강하 속도를 부여하므로서 섬유상 미세다공 토출물을 제조하였다. 연속해서, 방사구금 바닥면으로부터 1cm 아래 지점에서 상기 섬유상 미세다공 토출물에 25℃의 물을 스프레이하여 급냉시킨 다음 방사드래프트가 12가 되도록 500m/분의 권취속도로 권취하여 미세다공질 섬유를 제조하였다. 제조한 미세다공질 섬유의 셀 밀도와 방사안정성(만권율)을 평가한 결과는 표 2와 같다.

<43> 실시예 2 ~ 실시예 9 및 비교실사예 1

<44> 냉각매체의 종류, 급냉방식, 방사드래프트 및 권취속도를 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 공정 및 조건으로 미세다공질 섬유를 제조하였다. 제조한 미세다공질 섬유의 셀 밀도와 방사안정성(만권율)을 평가한 결과는 표 2와 같다.

<45> 【표 1】

제조조건

| 구분 | 냉각매체 종류(온도) | 냉각방식(풍속) | 방사드래프트 | 권취속도(m/분) |
|---------|-------------|------------|--------|-----------|
| 실시예 1 | 물(25°C) | 스프레이 방식 | 12 | 500 |
| 실시예 2 | 물(25°C) | 스프레이 방식 | 24 | 1,000 |
| 실시예 3 | 물(25°C) | 스프레이 방식 | 36 | 1,500 |
| 실시예 4 | 물(25°C) | 침지 방식 | 2.5 | 100 |
| 실시예 5 | 물(25°C) | 침지 방식 | 5 | 200 |
| 실시예 6 | 냉각공기(14°C) | 분사방식(1m/초) | 50 | 2,000 |
| 실시예 7 | 냉각공기(14°C) | 분사방식(1m/초) | 74 | 3,000 |
| 실시예 8 | 냉각공기(14°C) | 분사방식(1m/초) | 124 | 5,000 |
| 실시예 9 | 물(25°C) | 스프레이 방식 | 28 | 1,000 |
| 비교실시예 1 | 사용안함 | 실온에서 자연냉각 | 24 | 1,000 |

<46> 【표 2】

평가결과

| 구분 | 방사안정성(반권율) | 셀밀도(개/cm ²) |
|---------|------------|-------------------------|
| 실시예 1 | 95% | 3×10^9 |
| 실시예 2 | 96% | 2×10^9 |
| 실시예 3 | 95% | 2×10^9 |
| 실시예 4 | 82% | 5×10^9 |
| 실시예 5 | 92% | 4×10^9 |
| 실시예 6 | 96% | 8×10^8 |
| 실시예 7 | 94% | 6×10^8 |
| 실시예 8 | 95% | 5×10^8 |
| 실시예 9 | 94% | 8×10^8 |
| 비교실시예 1 | 권취불가 | - |

【발명의 효과】

<47> 본 발명은 압출기 내로 초임계 기체를 도입하여 제조된 단일상 고분자 용융액-기체용액을 이용하여 미세다공(셀)의 밀도가 10^7 개/cm² 이상 수준인 미세다공질 섬유를 연속적으로 제조

할 수 있다. 또한 본 발명은 토출물(섬유) 내 기체 유출을 효과적으로 방지할 수 있어서 섬유내 미세다공(셀)의 밀도를 높일 수 있다. 본 발명의 방법으로 제조된 미세다공질 섬유는 미세다공(셀) 크기가 섬유(고분자) 내부에 존재하는 흠(Defect)보다 작아 미세다공으로 인한 기계적 물성 저하가 없고, 미세다공(셀) 밀도가 높아 고분자 사용량도 감소시킬 수 있어서 경제적이다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

섬유형성성 고분자를 압출기에서 용융, 혼련시에 초임계 기체를 상기 압출기 내로 도입하여 균일한 농도의 단일상 고분자 용융액-기체용액을 제조한 다음, 연속해서 급격한 압력 강하 속도가 부여되도록 상기 단일상 고분자 용융액-기체용액을 방사구금의 토출공을 통하여 토출(방사)하여 미세다공 토출물을 제조하고, 상기 미세다공 토출물을 토출직후 냉각매체로 급냉하고, 방사드래프트가 2~300이 되도록 10~6,000m/분의 권취속도로 권취하는 것을 특징으로 하는 미세다공질 섬유의 제조방법.

【청구항 2】

1항에 있어서, 방사구금에 천공된 토출공이 2개 이상인 것을 특징으로 하는 미세다공질 섬유의 제조방법.

【청구항 3】

1항에 있어서, 미세다공 토출물의 미세다공(셀) 밀도가 10^7 개/cm² 이상인 것을 특징으로 하는 미세다공질 섬유의 제조방법.

【청구항 4】

1항에 있어서, 권취속도가 50~6,000 m/분인 것을 특징으로 하는 미세다공질 섬유의 제조방법.

【청구항 5】

1항에 있어서, 초임계 기체가 이산화탄소 또는 질소인 것을 특징으로 하는 미세다공질 섬유의 제조방법.

【청구항 6】

1항에 있어서, 냉각매체가 냉각공기 또는 물인 것을 특징으로 하는 미세다공질 섬유의 제조방법.

【청구항 7】

1항에 있어서, 토출된 미세다공 토출물을 물을 스프레이시켜 급냉시킴을 특징으로 하는 미세다공질 섬유의 제조방법.

【청구항 8】

1항에 있어서, 토출된 미세다공 토출물을 물속에 침지시켜 급냉시킴을 특징으로 하는 미세다공질 섬유의 제조방법.

【청구항 9】

1항에 있어서, 섬유형성성 고분자가 폴리올레핀계 수지, 폴리에스테르계 수지 또는 폴리아미드계 수지인 것을 특징으로 하는 미세다공질 섬유의 제조방법.